

PCT/JP2004/013106

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13. 9. 2004

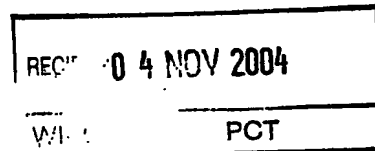
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    9 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 3 4 1 9 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 3 4 1 9 5 ]

出      願      人                      T D K 株 式 会 社  
Applicant(s):

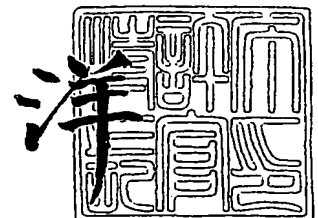


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 5 4 8 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P06069  
【提出日】 平成15年 9月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 41/187  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
    【氏名】 廣瀬 正和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
    【氏名】 東 智久  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003067  
    【氏名又は名称】 TDK株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100100077  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大場 充  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 085823  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、

$Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrをCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.025～0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物。

## 【請求項 2】

前記圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数k<sub>15</sub>の変化率Δk<sub>15</sub>が絶対値で3.0%以下であることを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。

## 【請求項 3】

前記圧電磁器組成物はQ<sub>max</sub>が30以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。

## 【請求項 4】

前記圧電磁器組成物の振動モードは厚みすべり振動であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

## 【請求項 5】

前記圧電磁器組成物のキュリー温度T<sub>c</sub>は340℃以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】圧電磁器組成物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、レゾネータ等に好適な圧電磁器組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として広く用いられている。現在実用化されている圧電磁器組成物のほとんどは、室温付近において正方晶系または菱面体晶系のPZT ( $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体)系やPT ( $\text{PbTiO}_3$ )系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体から構成されている。

## 【0003】

圧電素子の需要は年々増加しており、それに伴い圧電素子に対する高性能化の要求も高まっている。このため、今日では上述したペロブスカイト構造を有する強誘電体に対し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ や $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 等の金属酸化物を添加したり、更には $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等の酸化物を添加することで、電気機械結合係数 $k_{15}$ や $Q_{\max}$ 等の特性向上を図っている。また、PZT系やPT系のZr成分やTi成分の一部を $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ や $\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ で置換することにより、特性向上を図ることも行われている（例えば特許文献1～4）。なお、共振周波数 $F_r$ 、反共振周波数 $F_a$ として（但し、 $F_r < F_a$ である）、 $F_r$ と $F_a$ の帯域内において $Q = \tan \theta$  ( $\theta$ は位相角)の最大角が $Q_{\max}$ である。

## 【0004】

ところで、近年、通信機器を含めた電子装置の小型化に伴い部品の表面実装化が急激に進んでいる。表面実装の際、基盤に仮実装された圧電素子は半田付けされる。加熱を伴う半田付け処理の後において、圧電素子の特性（例えば共振周波数、発振周波数等）が初期の特性から大きくずれることは望ましくない。このため、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させるために種々の検討が行われている。

例えば特許文献1では、一般式 $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ で表される主成分（一般式中、 $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.42 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.18 \leq z \leq 0.45$ 、 $x + y + z = 1$ ）に、副成分として前記主成分100重量%に対して $\text{Mn}_3\text{O}_4$ を0.3～0.8重量%添加することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが提案されている。

また、特許文献2～4では、PZT系の主成分に対し、副成分として $\text{Pb}(\text{Me}_{1/2}\text{Te}_{1/2})\text{O}_3$ （但しMeはMn、Co、Ni、Cuの群から選ばれる少なくとも1種の金属）を添加するとともに、分極処理の条件および熱処理の条件を制御することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが提案されている。

## 【0005】

【特許文献1】特開2000-103674号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献2】特開平8-333158号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献3】特開平8-333159号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献4】特開平8-333160号公報（特許請求の範囲、実施例）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献1では、副成分としてMnを含有させることで圧電磁器組成物の耐熱性を向上させており、その実施例において、耐熱試験前後の電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率が絶対値で2.33%という特性を示す試料（試料No. 2、10）を得ている。しかしながら、本発明者の検討によると、副成分としてMnを含有させた場合には、特性のばらつきが大きい。

また、特許文献2～4に記載の方法によれば、共振子の共振周波数変化率を小さくする

ことはできる。しかしながら、特許文献2～4に記載の方法では、アニールおよびアニール後のエージング処理を合わせると少なくとも49時間という時間を要することとなり、生産性に問題がある。

そこで、本発明は耐熱性に優れた圧電磁器組成物を、高精度かつ生産性を損なうことなく得るための技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる目的のもと、本発明者は、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得るためには、キュリー温度 $T_c$ の高い主成分を選択するとともに、副成分としてCrを添加することが有効であることを知見した。すなわち、本発明は、Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロプスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、 $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分としてCrを $Cr_2O_3$ 換算で0.025～0.250wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物を提供する。

副成分としてCrを $Cr_2O_3$ 換算で0.025～0.250wt%含有させることで、特許文献1が提案しているMnを含有させた場合よりも、耐熱性に優れた圧電磁器組成物をばらつきなく得ることができる。具体的には、本発明の圧電磁器組成物は、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率 $\Delta k_{15}$ （以下、電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率 $\Delta k_{15}$ を単に「 $\Delta k_{15}$ 」という）を絶対値で3.0%以下とすることができる。ここで、本発明における $\Delta k_{15}$ の値は、24時間耐熱試験に基づいて求めたものである。この24時間耐熱試験の内容は、圧電磁器組成物をアルミ箔で包み265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後アルミ箔を除去し、24時間室温で放置させるというものであり、はんだ浴浸漬前と24時間放置後に測定された各電気機械結合係数 $k_{15}$ から $\Delta k_{15}$ を求めている。

また、本発明における圧電磁器組成物は、耐熱性に優れるのみならず、 $Q_{max}$ が30以上と、実用的な電気特性を示す。ここで、本発明においても、共振周波数 $F_r$ 、反共振周波数 $F_a$ として（但し、 $F_r < F_a$ である）、 $F_r$ と $F_a$ の帯域内において $Q = \tan \theta$ （ $\theta$ は位相角）の最大角を $Q_{max}$ とする。

圧電磁器組成物の組成として上記のものを採用することで、キュリー温度 $T_c$ が340℃以上と、上述した特許文献2～4中に記載の圧電磁器組成物よりも高いものを得ることができる。このように、耐熱性に対するポテンシャルが高い組成を選択するとともに、圧電磁器組成物の製造条件、具体的には熱処理条件を制御することで、 $\Delta k_{15}$ を絶対値で2.0%以下、さらには1.0%以下とすることも可能となる。実用的な電気特性および優れた耐熱性を示す本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータとして好適である。

また、本発明により得られる圧電磁器組成物の振動モードは、厚みすべり振動とすることができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を、高精度かつ生産性を損なうことなく得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、実施の形態に基づいて本発明による圧電磁器組成物について詳細に説明する。

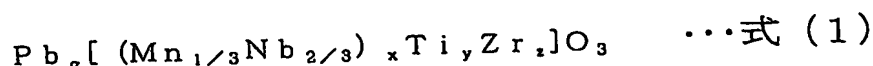
【0010】

<化学組成>

本発明による圧電磁器組成物は、Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロプスカイト化合物を含み、以下の式(1)で示される基本組成を有する。ここでいう化学組成は焼結および熱処理後における最終組成をいう。

【0011】

## 【数1】



式 (1) 中、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、  
 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、  
 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、  
 $0.30 \leq z \leq 0.50$  である。

なお、式 (1) 中、 $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  はそれぞれモル比を表す。

## 【0012】

次に、式 (1) 中における  $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  の限定理由を説明する。

Pb 量を示す  $\alpha$  は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$  の範囲とする。 $\alpha$  が  $0.95$  未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 $\alpha$  が  $1.02$  を超えると焼成時に Pb の揮発が多く、均一な組織を有する焼結体を得ることが困難となる。よって、 $\alpha$  は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$  の範囲とする。 $\alpha$  の望ましい範囲は  $0.96 \leq \alpha \leq 1.01$ 、より望ましい範囲は  $0.97 \leq \alpha \leq 1.00$  である。

Mn 量および Nb 量を決定する  $x$  は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$  の範囲とする。 $x$  が  $0.02$  未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 $x$  が  $0.15$  を超えると、所望の耐熱性を得ることができない。よって、 $x$  は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$  の範囲とする。 $x$  の望ましい範囲は  $0.03 \leq x \leq 0.12$ 、より望ましい範囲は  $0.05 \leq x \leq 0.11$  である。

Ti 量を示す  $y$  は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$  の範囲とする。 $y$  が  $0.48$  未満では、良好な耐熱性を得ることができない。一方、 $y$  が  $0.62$  を超えると抗電界  $E_c$  が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。よって、 $y$  は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$  の範囲とする。 $y$  の望ましい範囲は  $0.49 \leq y \leq 0.60$ 、より望ましい範囲は  $0.50 \leq y \leq 0.55$  である。

Zr 量を示す  $z$  は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$  の範囲とする。 $z$  が  $0.30$  未満では抗電界  $E_c$  が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。一方、 $z$  が  $0.50$  を超えると、所望の耐熱性を得ることができない。よって、 $z$  は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$  の範囲とする。 $z$  の望ましい範囲は  $0.36 \leq z \leq 0.46$ 、より望ましい範囲は  $0.37 \leq z \leq 0.42$  である。

## 【0013】

以上の基本組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、副成分として所定量の Cr を含有することを特徴とする。所定量の Cr を含有させることで、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。望ましい Cr の量は式 (1) 中の  $\text{Pb}_\alpha [(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z] \text{O}_3$  に対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  換算で  $0.025 \sim 0.250 \text{ wt\%}$ 、より望ましい Cr 量は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  換算で  $0.030 \sim 0.200 \text{ wt\%}$  である。さらに望ましい Cr 量は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  換算で  $0.050 \sim 0.150 \text{ wt\%}$ 、より一層望ましい Cr 量は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  換算で  $0.050 \sim 0.100 \text{ wt\%}$  である。

また、Cr は本発明が推奨する以下の熱処理との相性も良い。副成分として Cr を含有し、かつ以下に詳述する熱処理を適用することで、より耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

## 【0014】

本発明による圧電磁器組成物に、さらに副成分として Mn を含有させてもよい。Mn の含有は焼結性を向上させる上で有効である。副成分として Mn を含有する場合において、望ましい Mn 量は、式 (1) 中の  $\text{Pb}_\alpha [(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z] \text{O}_3$  に対して  $\text{MnCO}_3$  換算で  $0.20 \text{ wt\%}$  以下 (但し、0 を含まず)、より望ましい Mn 量は  $0.1$

5 wt %以下（但し、0を含まず）である。さらに望ましいMn量はMnCO<sub>3</sub>換算で0.01~0.10 wt %である。

#### 【0015】

MnおよびCrを複合添加する場合には合計量を0.025~0.250 wt %、望ましくは0.025~0.200 wt %、より望ましくは0.025~0.150 wt %とする。

但し、CrおよびMnを複合添加する場合にはCrの比率を50%以上、さらに望ましくは70%以上とする。

#### 【0016】

さらにまた、本発明による圧電磁器組成物に副成分としてSiO<sub>2</sub>を含有させてもよい。SiO<sub>2</sub>の含有はセラミックスの強度を向上させる上で有効である。SiO<sub>2</sub>を含有する場合において、望ましいSiO<sub>2</sub>量は、式(1)中のPb<sub>0.4</sub>[(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)xTi<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub>]O<sub>3</sub>に対して0.005~0.050 wt %、より望ましいSiO<sub>2</sub>量は0.005~0.040 wt %、さらに望ましいSiO<sub>2</sub>量は0.010~0.030 wt %である。

#### 【0017】

以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、結晶系が室温付近で正方晶である。また、本発明による圧電磁器組成物はキュリー温度T<sub>c</sub>が340℃以上、さらには350℃以上であることが望ましい。

#### 【0018】

以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、 $|\Delta k_{15}| \leq 3.0\%$  ( $-3.0\% \leq \Delta k_{15} \leq 3.0\%$ ) という優れた耐熱性をばらつきなく示し、レゾネータとして好適に用いられる。ここで、本発明における $\Delta k_{15}$ は、以下の手順で求めた。

電気機械結合係数 $k_{15}$ は測定周波数約4 MHzにおいてインピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー社製4294A）を用いて測定した。なお、電気機械結合係数 $k_{15}$ は以下の式(2)に基づき求めた。電気機械結合係数 $k_{15}$ をそれぞれ測定した後、圧電素子をアルミ箔で包み、265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後に圧電素子をアルミ箔から取り出し室温で24時間大気中放置させた。この耐熱試験の後、再度、電気機械結合係数 $k_{15}$ を測定し、 $\Delta k_{15}$ を求めた。なお、以下の実施例でも、同様の手順で $\Delta k_{15}$ を求めた。

#### 【0019】

##### 【数2】

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa}\right)} \quad \dots \text{式(2)}$$

なお、式(2)中、Fr：共振周波数、Fa：反共振周波数である。

#### 【0020】

##### <製造方法>

次に、本発明による圧電磁器組成物の望ましい製造方法について、その工程順に説明する。

なお、以下に述べる圧電磁器組成物の製造方法において、圧電磁器組成物の組成を上述したものとするのはもちろんのこと、分極処理の条件および熱処理の条件を以下のものとするのが望ましい。

#### 【0021】

##### (原料粉末、秤量)

主成分の原料として、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具

体的には  $PbO$  粉末、 $TiO_2$  粉末、 $ZrO_2$  粉末、 $MnCO_3$  粉末、 $Nb_2O_5$  粉末等を用いることができる。原料粉末は式(1)の組成となるように、それぞれ秤量する。

次に、秤量された各粉末の総重量に対して、副成分としての  $Cr$  を  $Cr_2O_3$  換算で 0.025~0.250 wt% 添加する。副成分の原料粉末としては  $Cr_2O_3$  粉末等を用いることができる。副成分としての  $Cr$  に加え、さらに  $Mn$  を  $MnCO_3$  換算で 0.20 wt% 以下添加してもよい。この場合には主成分の原料として用意した  $MnCO_3$  粉末を用いることができる。また、 $SiO_2$  を含有させる場合には、さらに  $SiO_2$  粉末を準備する。各原料粉末の平均粒径は 0.1~3.0  $\mu m$  の範囲で適宜選択すればよい。

なお、上述した原料粉末に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を原料粉末としてもよい。

#### 【0022】

(仮焼)

原料粉末を湿式混合した後、700~950℃の範囲内で所定時間保持する仮焼を行う。このときの雰囲気は  $N_2$  または大気とすればよい。仮焼の保持時間は 0.5~5.0 時間の範囲で適宜選択すればよい。

なお、主成分の原料粉末と副成分の原料粉末を混合した後に、両者をともに仮焼に供する場合について示したが、副成分の原料粉末を添加するタイミングは上述したものに限定されるものではない。例えば、まず主成分の粉末のみを秤量、混合、仮焼および粉碎する。そして、仮焼粉碎後に得られた主成分の粉末に、副成分の原料粉末を所定量添加し混合するようにしてもよい。

#### 【0023】

(造粒・成形)

粉碎粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。この際、粉碎粉末に適当なバインダ、例えばポリビニルアルコール (PVA) を少量添加し、これを噴霧、乾燥する。次いで、造粒粉末を 200~300 MPa の圧力で加圧成形し、所望の形状の成形体を得る。

#### 【0024】

(焼成)

成形時に添加したバインダを除去した後、1100~1250℃の範囲内で所定時間成形体を加熱保持し焼結体を得る。このときの雰囲気は  $N_2$  または大気とすればよい。加熱保持時間は 0.5~4 時間の範囲で適宜選択すればよい。

#### 【0025】

(分極処理)

焼結体に分極処理用の電極を形成した後、分極処理を行う。分極処理は、50~300℃の温度で、1.0~2.0 Ec (Ec は抗電界) の電界を焼結体に対して 0.5~30 分間印加する。

分極処理温度が 50℃未満になると、Ec が高くなるため分極電圧が高くなり、分極が困難になる。一方、分極処理温度が 300℃を超えると、絶縁オイルの絶縁性が著しく低下するため分極が困難となる。よって、分極処理温度は 50~300℃とする。望ましい分極処理温度は 60~250℃、より望ましい分極処理温度は 80~200℃である。

また、印加する電界が 1.0 Ec を下回ると分極が進行しない。一方、印加する電界が 2.0 Ec を超えると実電圧が高くなって焼結体がブレイクしやすくなり、圧電磁器組成物の作製が困難となる。よって、分極処理の際に印加する電界は 1.0~2.0 Ec とする。望ましい印加電界は 1.1~1.8 Ec、より望ましい印加電界は 1.2~1.6 Ec である。ここで、強誘電体の場合における電界 E と電気分極 P の関係を図 1 に示しておく。図 1 に示すように、電界の向きを反転し電界を逆に印加した場合に -Ec の電界で分極が 0 となる。この電界が抗電界 Ec である。

#### 【0026】

分極処理時間が 0.5 分未満となると、分極が不十分となって十分な特性を得ることができない。一方、分極処理時間が 30 分を超えると分極処理に要する時間が長くなり、生



産効率が劣る。よって、分極処理時間は0.5～30分とする。望ましい分極処理時間は0.7～20分、より望ましい分極処理時間は0.9～15分である。

分極処理は、上述した温度に加熱された絶縁オイル、例えばシリコンオイル浴中で行う。なお、分極方向は所望の振動モードに応じて決定する。ここで、振動モードを厚みすべり振動としたい場合には、分極方向を図2(a)に示した方向とする。厚みすべり振動とは、図2(b)に示すような振動である。

#### 【0027】

以上の工程を経ることで、本発明における圧電磁器組成物を得ることができる。本発明における圧電磁器組成物は、 $|\Delta k_{15}| \leq 3.0\%$ および $Q_{\max}$ が30以上という優れた特性を示す。磁器組成物の組成および分極処理条件をより望ましいものとするとして、 $|\Delta k_{15}|$ を2.0%以下、さらには1.5%以下とすることができる。

#### 【0028】

圧電磁器組成物は、所望の厚さまで研磨された後、振動電極が形成される。次いで、ダイシングソー等で所望の形状に切断された後、圧電素子として機能することとなる。

本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。

#### 【0029】

ところで、副成分として所定量のCrを含有する本発明の圧電磁器組成物に、以下の条件で熱処理を施すことで、より一層耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

#### 【0030】

(熱処理)

本実施の形態における熱処理工程において、熱処理温度は、キュリー温度 $T_c$ の0.68倍以上キュリー温度 $T_c$ 未満の範囲内で適宜設定する。熱処理温度がキュリー温度 $T_c$ 以上になると脱分極されてしまう。よって、熱処理温度はキュリー温度 $T_c$ 未満、望ましくはキュリー温度 $T_c$ の0.98倍以下とする。一方、熱処理温度がキュリー温度 $T_c$ の0.68倍を下回ると、熱処理による耐熱性向上という利益を十分に享受することができない。

望ましい熱処理温度はキュリー温度 $T_c$ の0.74～0.96倍、さらに望ましい熱処理温度はキュリー温度 $T_c$ の0.80～0.90倍である。なお、上述したように本発明の圧電磁器組成物はキュリー温度 $T_c$ が340℃以上、さらには350℃以上である。

#### 【0031】

また、本実施の形態における熱処理工程において、熱処理時間は1～100分とする。熱処理時間が1分未満だと、熱処理による耐熱性向上という効果を十分に享受することができない。一方、熱処理時間が100分を超えると、熱処理工程に要する時間が長くなるため好ましくない。望ましい熱処理時間は1～40分、さらに望ましい熱処理時間は1～20分である。後述する実施例で示すように、熱処理温度がキュリー温度 $T_c$ の0.74倍以上キュリー温度 $T_c$ 未満と高めである場合には、熱処理時間が30分未満と短時間であっても、熱処理による耐熱性向上という効果を享受することができる。一方、熱処理温度がキュリー温度 $T_c$ の0.68倍以上キュリー温度 $T_c$ の0.74倍未満と低めである場合には、熱処理時間を30分以上とすることが望ましい。

そして、この熱処理工程では、熱処理温度と熱処理時間との積を500(℃・時間)以下となるように熱処理温度と熱処理時間を設定すればよい。なお、熱処理は、例えばリフロー炉を用いて行うことができる。

#### 【0032】

本発明が推奨する組成を選択し、かつ以上の条件で熱処理を行うことで、 $|\Delta k_{15}|$ を2.0%以下、さらには1.0%以下とすることができる。そして、以上の条件で熱処理を行うことで、 $\Delta k_{15}$ に加え、外部からの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数 $F_0$ の変化率 $\Delta F_0$ (以下、発振周波数 $F_0$ の変化率 $\Delta F_0$ を単に「 $\Delta F_0$ 」という)および共振周波数 $F_r$ の変化率 $\Delta F_r$ (以下、共振周波数 $F_r$ の変化率 $\Delta F_r$ を単に「 $\Delta F_r$ 」という)についても良好な値を示す。具体的には、本発明による圧電磁器組成物によれ

ば、 $|\Delta k15| \leq 3.0\%$  という特性とともに、 $|\Delta F0| \leq 0.1\%$  ( $-0.1\% \leq \Delta F0 \leq 0.1\%$ )、 $|\Delta Fr| \leq 0.1\%$  ( $-0.1\% \leq \Delta Fr \leq 0.1\%$ ) という特性を兼備することが可能となる。よって、本発明による圧電磁器組成物は、例えばレゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。特に、キュリー温度  $T_c$  が  $340^\circ\text{C}$  以上と高く、かつ  $|\Delta k15|$  が  $3.0\%$  以下、 $|\Delta F0|$  が  $0.1\%$  以下と小さい本発明における圧電磁器組成物はレゾネータとして好適に用いられる。なお、本発明における  $\Delta F0$  および  $\Delta Fr$  の値は、上述した  $\Delta k15$  と同様の 24 時間耐熱試験に基づいて求めたものである。

ここで、本発明における発振周波数  $F0$  は、等価回路定数を用いると以下に示す式 (3) ~ (6) の関係がある。なお、圧電共振子の等価回路を図 3 に示しておく。図 3 中、 $R_0$  は共振インピーダンス、 $L_1$  は等価インダクタンス、 $C_1$  は等価容量、 $C_0$  は制動容量である。式 (3) に示すように、共振周波数  $Fr$ 、直列容量  $C_1$ 、並列容量  $C_0$ 、 $C_L$  という 4 つのパラメータが発振周波数  $F0$  の値を左右する。そして、式 (4) ~ (6) に示すように、直列容量  $C_1$ 、並列容量  $C_0$ 、 $C_L$  にはそれぞれ複数のパラメータが関係している。

【0033】

【数 3】

$$F0 = Fr \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \quad \dots \text{式 (3)}$$

なお、式 (3) 中、 $F0$  : 発振周波数、 $Fr$  : 共振周波数、 $C_1$  : 直列容量、 $C_0$  : 並列容量である。 $C_L$  は式 (6) で定義される。

【0034】

【数 4】

$$C_1 = \frac{Fa^2 - Fr^2}{Fa^2} Cd \quad \dots \text{式 (4)}$$

なお、式 (4) 中、 $C_1$  : 直列容量、 $Fa$  : 反共振周波数、 $Fr$  : 共振周波数、 $Cd$  : 自由容量である。

【0035】

【数 5】

$$C_0 = Cd - C_1 \quad \dots \text{式 (5)}$$

なお、式 (5) 中、 $C_0$  : 並列容量、 $Cd$  : 自由容量、 $C_1$  : 直列容量である。

【0036】

## 【数6】

$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} \quad (C_{L1} = C_{L2}) \quad \dots \text{式 (6)}$$

なお、式 (6) 中、 $C_{L1}$ : 負荷容量、 $C_{L2}$ : 負荷容量である。

## 【実施例 1】

## 【0037】

以下の条件で、厚みすべり振動のモードを示す圧電磁器組成物を作製し、その特性を評価した。

出発原料として、 $PbO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MnCO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ および $SiO_2$ 粉末を準備し、原料粉末を、 $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.39}Zr_{0.51}]O_3$ となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して $SiO_2$ を0.02wt%、 $Cr_2O_3$ を0~0.50wt%添加し、ボールミルを用いて湿式混合を10時間行った。得られたスラリーを十分に乾燥させた後、大気中、850℃で2時間保持する仮焼を行った。仮焼体が平均粒径0.6μmになるまでボールミルにより微粉碎した後、微粉碎粉末を乾燥させた。乾燥させた微粉碎粉末に、バインダとしてPVA（ポリビニルアルコール）を適量加え、造粒した。造粒粉末を1軸プレス成形機を用いて245MPaの圧力で成形した。得られた成形体に対して脱バインダ処理を行った後、大気中、1200℃で2時間保持して、縦17.5mm×横17.5mm×厚さ1.5mmの焼結体を得た。この焼結体のキュリー温度 $T_c$ は357℃である。

## 【0038】

焼結体の両面を研磨して厚さ0.5mmとした後、ダイシングソーを用いて縦15mm×横5mmの試験片を得た。試験片の両端面（長手方向に沿った側面）に分極処理用の電極を形成した。その後、150℃のシリコンオイル浴中で4.2kV/mmの電界（1.5Ec）を1分間印加する分極処理を行った。なお、分極方向は、図2（a）に示した方向とした。続いて、分極処理用の電極を除去した。なお、電極除去後の試験片のサイズは縦15mm×横4mm×厚さ0.5mmである。

## 【0039】

次いで、試験片の両面を研磨し、厚さ0.3mmとした後、真空蒸着装置を用いて図4に示すように試験片1の両面（研磨された両面）に振動電極2を形成した。振動電極2は厚さ0.01μmのCr下地層と厚さ2μmのAgとから構成される。なお、図4は、試験片1の断面図（厚さ方向の断面図）である。また、振動電極2の上下の重なりは1.5mmとした。

## 【0040】

続いて、以上の試験片1から縦4mm×横0.7mm×厚さ0.3mmの圧電素子を切り出した。こうして得られた圧電素子のk15を測定した。なお、k15はインピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー社製4294A）を用いて測定した。

## 【0041】

次いで、上述した耐熱試験の後、再度、k15を測定し、上記した式（2）に基づきΔk15を求めた。その結果を表1に示す。なお、以下の実施例でも、同様の手順でΔk15を求めた。

## 【0042】

（比較例）

副成分として $\text{Cr}_2\text{O}_3$ に代えて $\text{MnCO}_3$ を0.05～0.50wt%添加した点を除き、上記と同様の条件で比較例としての素子を作製した。比較例の素子についても、上記と同様の条件で $\Delta k15$ を求めた。その結果も表1に併せて示す。

【0043】

【表1】

試料No.	副成分	添加量(wt%)	$\Delta k15$ (%)	$Q_{\max}$	分極処理条件		
					温度(°C)	時間(min)	電界 (kV/mm)
* 1	なし	—	-4.4	120	150	1	4.2
2	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.05	-1.9	97			
3		0.10	-1.2	130			
4		0.20	-2.0	129			
* 5		0.30	-3.7	108			
* 6		0.50	-4.8	81			
* 7	$\text{MnCO}_3$	0.05	-4.5	81			
* 8		0.20	-4.5	129			
* 9		0.30	-4.7	120			
* 10		0.50	-4.2	85			
11	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{MnCO}_3$	0.05 0.05	-2.1	118			

\* は比較例

【0044】

表1に示すように、副成分としてMnを含有させた試料（試料No. 7～10）は、副成分なしの場合（試料No. 1）と同等の $\Delta k15$ を示す。これに対し、副成分として所定量のCrを含有する本発明による試料（試料No. 2～4）は、 $\Delta k15$ が絶対値で3.0%以下という優れた耐熱性を示す。但し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 量が0.10wt%の場合（試料No. 3）をピークとして徐々に $\Delta k15$ の値が大きくなり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 量が0.30wt%（試料No. 5）になると $\Delta k15$ が絶対値で3.0%を超える。よって、Cr含有による耐熱性の向上という効果を享受するためには、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 量は0.25wt%以下、望ましくは0.025～0.200wt%とする。

次に、 $Q_{\max}$ の欄に着目すると、副成分として所定量のCrを含有する本発明による試料（試料No. 2～4）は、いずれも90以上と良好な値を示している。特に、試料No. 3、4については、副成分なしの場合（試料No. 1）よりも高い $Q_{\max}$ を示すことから、所定量のCrの含有は $Q_{\max}$ を向上させる上でも有効であるといえる。なお、 $Q_{\max}$ が30以上であれば、十分に実用的な値といえる。

以上の結果から、所定量のCrの含有は耐熱性を向上させる上で有効であることがわかった。実施例1では熱処理を行うことなく圧電素子を作製したが、所定量のCrの含有により耐熱性に優れた圧電素子を得ることができた。

【0045】

ここで、副成分として $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MnCO}_3$ を0.05wt%ずつ複合添加した試料No. 11の特性を表1に併せて示した。副成分としてMnを単独添加した場合には、耐熱性の向上という効果は得ることができなかったが、MnをCrとともに含有させるこ

とで、絶対値で 2.1% という良好な  $\Delta k15$  を得ることができた。

#### 【実施例 2】

##### 【0046】

実施例 1 では熱処理を行うことなく圧電素子を作製した。所定量の Cr を含有させ、さらに熱処理を適用した場合の特性を確認するために行った実験を実施例 2 として示す。

##### 【0047】

実施例 1 と同様の条件で焼結体を作製し分極処理を行った後、以下の条件で大気中で熱処理を行った以外は、実施例 1 と同様の手順で圧電素子（試料 No. 12～14）を得た。なお、熱処理は分極処理後、かつ振動電極を形成する前に行った。

##### 【0048】

熱処理温度：305℃

熱処理時間：10分

##### 【0049】

得られた試料 No. 12～14 について、 $\Delta k15$ 、 $\Delta F0$  および  $\Delta Fr$  を求めた結果を表 2 に示す。なお、 $\Delta k15$  は実施例 1 と同様の耐熱試験を行うことで求めた。また、 $\Delta F0$  は上記した式 (3)～(6) に基づき求めた（発振回路はコルピッツの発振回路を用いた）。また、式 (3) 中、 $C_{L1}=C_{L2}=22\text{ pF}$  ( $C_L=11\text{ pF}$ ) とした。ここで、 $C_L$  は圧電素子以外から供給するもので、耐熱試験の前後で変動するものではない。発振周波数  $F0$  は周波数カウンタ（アジレントテクノロジー社製 53181A）を用いて測定し、共振周波数  $F_r$  はインピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー社製 4294A）を用いて測定した。

##### 【0050】

##### 【表 2】

試料No.	副成分	添加量 (wt%)	$\Delta k15$ (%)	$\Delta F0$ (%)	$\Delta Fr$ (%)
12	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	-0.58	-0.02	0.03
13		0.10	-0.49	-0.03	0.04
14		0.20	-0.60	-0.03	0.01

##### 【0051】

表 2 に示すように、副成分として Cr を含有させるとともに本発明が推奨する熱処理を行うことで、 $\Delta k15$  を 1.0% 以下とすることができた。

また、 $\Delta F0$ 、 $\Delta Fr$  についても絶対値で 0.1% 以下という優れた特性を示すことが確認できた。

##### 【0052】

なお、上記の実施例では振動モードが厚みすべり振動の圧電磁器組成物を得る場合を例に示したが、分極方向等を所定のものとすることで、厚み縦振動モードや倍波モードを有する圧電磁器組成物を得ることももちろん可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0053】

【図 1】強誘電体の場合における、電界と電気分極の関係を示す図である。

【図 2】分極方向を説明するための図である。

【図 3】圧電共振子の等価回路を示す図である。

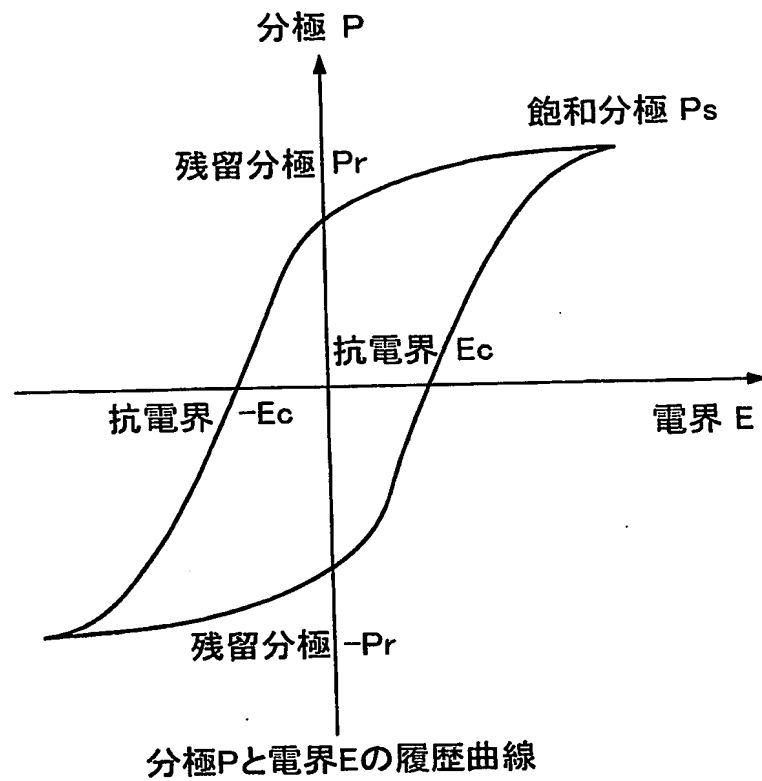
【図 4】上下両面に振動電極が形成された後の試験片の断面図（厚さ方向の断面図）である。

【符号の説明】

【 0 0 5 4 】

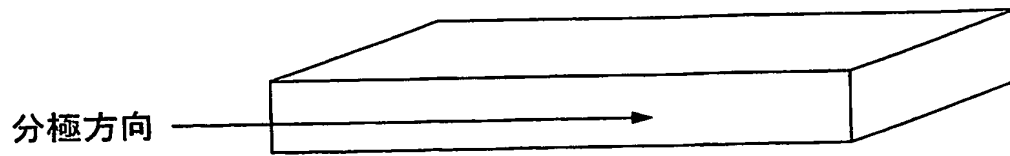
1 …試験片、2 …振動電極

【書類名】 図面  
【図 1】

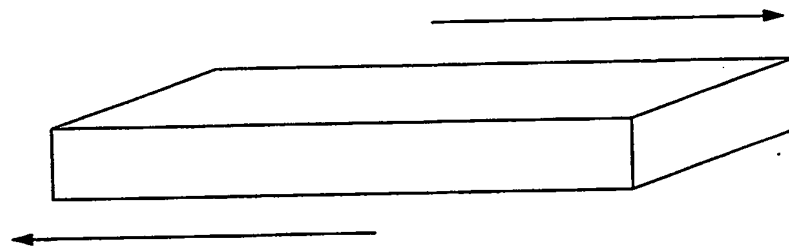


【図 2】

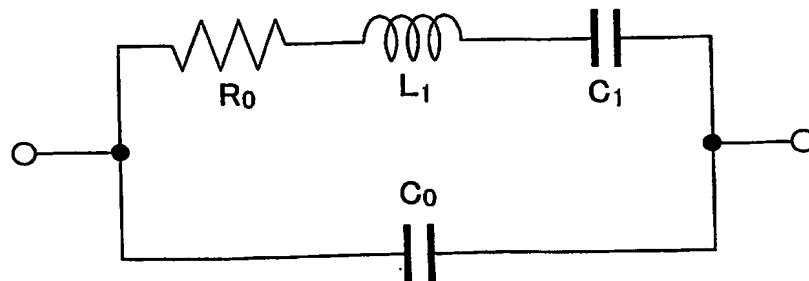
(a)



(b)

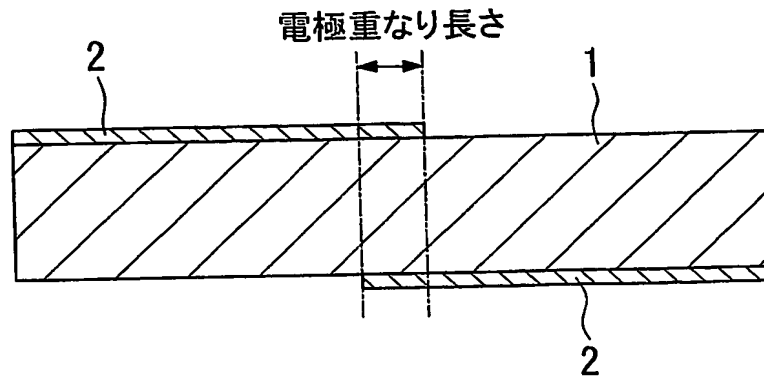


【図 3】





【図 4】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高精度かつ生産性を損なうことなく、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】  $Pb$ ,  $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Mn$ ,  $Nb$ を主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、 $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、かつ副成分として $Cr$ を $Cr_2O_3$ 換算で $0.025 \sim 0.250$  wt%含むようにした。副成分として $Cr$ を $Cr_2O_3$ 換算で $0.025 \sim 0.250$  wt%含有させることで、耐熱性に優れた圧電磁器組成物をばらつきなく得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2003-334195

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名

TDK株式会社